Bibli graphic Inf rmati n

Preparation f is xaz le d rivatives as insecticides. Yamada, Masahiro; Kosugi, Chikako; Tomita, Masayuki; Fujita, Toshio. (Mitsubishi Kasei Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1991), 7 pp. CODEN: JKXXAF JP 03246283 A2 19911101 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 90-40301 19900221. CAN 116;123312 AN 1992:123312 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

Pate	ent No.	Kind	<u>Date</u>	Application No.	<u>Date</u> .
JP	03246283	A2	19911101	JP 1990-40301	19900221
14. j.		• • • • • • • • • • • • • • • • • • •			

Priority Application Information

JP 1990-40301	•	19900221
---------------	---	----------

Abstract

Insecticides contain isoxazoles I (A = C1-4 alkyl; E = H, A; X, Y = H, C1-6 alkyl) as active ingredients.

4-Aminomethyl-5-methylisoxazole (0.20 g), 0.26 g N-methyl-1-methylthio-2-nitroethenamine and 2 mL H2O were heated at 50° for 6.5 h to give 0.32 g I (A = Y = Me, E = X = H). (II). II 20, Carplex 80 20, Kunilit 201 55, and Sorpol 8070 5 wt. parts were mixed and pulverized to give a wettable powder, which at 500 ppm I showed 100% insecticidal effect against Nilaparvata lugens larvae.

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-246283

®Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)11月1日

C 07 D 261/08 A 01 N 43/80

101

7624-4C 8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

の発明の名称

イソオキサゾール誘導体及びこれを有効成分とする殺虫剤

②特 願 平2-40301

❷出 顧 平2(1990)2月21日

⑦発明者 山田

昌 宏

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社 総合研究所内

@発明者 小杉 千香子

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社

総合研究所内

@発明者 富田

正行

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社

総合研究所内

②分野 野 君 🍦

藤田

· 稳 夫

京都府京都市左京区岩倉三宅町38-1

切出 願 人 三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

函代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 き

1. 発明の名称

イソオキサゾール誘導体及びこれを有効成分とす る錠虫剤

- 2. 特許請求の範囲
 - (1) 下記一般式(I)で表わされるイソオキサゾール誘導体。

(上記式中、Aは $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を嵌わし、Eは水素原子または $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を嵌わし、Xは水素原子または $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を嵌わし、Yは水素原子または $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を嵌わす。)

- (2) 請求項1に記載のイソオキサゾール誘導体を 有効成分として含有する殺虫剤。
- 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、新規なインオキサゾール誘導体及び

これを有効成分として合有する穀虫剤に関する。 [従来の技術]

・特開暗59 - 65047号公報には下記一般式;

(上記式中、Riは随時置換されたアリール又はヘテロアリール基を表わし、Riは随時アルコキシ又はシクロアルキル基で置換された直鎖、分岐鎖又は現式のアルキル又はアルケニル、或いは随時で換されたアリール又はヘテロアリール基ををおし、そしてXは随時アルキル置換されたメチレン又は化学結合を表わし、但しRiはXが単結合を初が循環系に影響する薬剤であり、特に低血圧症剤として有用であることが開示されている。しかしRiのヘテロアリール基として開示されいるのは、具体的には2~ビリジル基、3~ビリジル基、4~ビリジル基のみであり、イソオキサゾール体については全く記載されていない。

一方、殺虫活性を有する復素現誘導体のなか

で、1-ニトロ-2,2-ジアミノエチレン誘導体としては、特開昭64-70468号公報に、ピリジン誘導体としての1-ニトロ-2-ピリジニルメテルアミノエチレン誘導体が関示されている。

また、特別平2-171号公報には下記一般式

$$X^{1} = C - N - C_{n}H_{2n} - A$$

【式中、XI及びXIのうち1つは電子吸引基を、他は水素原子または電子吸引基を示し、RIは窒素原子を介する基を、RIは水素原子または炭素、窒素または酸素原子を介する基を示し、nは0、1または2を、Aは複素環基または環状炭化水素基を示す。他し、RIが8-N-ピロリジノエテルアミノでかつRIが水器原子である時、Aは → Hal または → Hal はハロゲン原子を示す)で表わされる基を示す。 1で表わされる本を示す。 1で表わされる。 こかしAの数素環基をとしては、具体的にはビリジル基、キノリル器、ピラジニル器、チアゾリル器のみであ

[発明が解決しようとする課題]

. [課題を解決するための手段]

本発明者らは、かかる状況に対処すべく親意研究を行った結果、優れた貧虫活性を有する新規な

り、イソオキサゾール体については、全く開示さ れていない。

特爾昭61-183271号公報には 1 (イソオキサゾリルメテル)-2-(ニトロメチレン) イミダブリジン類、1-(イソオキサゾリルメチル)-2(ニトロメチレン)テトラヒドロビリミソン類等が開示されているが、これらはいずれも 1,3-ジアザ環状アルカン体である。

他のインオキサゾール誘導体としては、例えば (1) 有機リン殺虫剤 Zolaprofos [例えば特間昭52-59 156号公報等に記載] (2) 農薬用設菌剤 Hymexazol [例えば Chem. Pharm. Bull., 14, 1277 (1966) 等に記載] (3) 除草剤 Isouron [例えば Jpn. Pestic. Inf., No. 37, P47 (1980) 等に記載] 等が知られている。それぞれの構造式を以下に示す。

(1)
$$\frac{C_2H_5O}{n-C_3H_7S} > \frac{O}{P} - S$$

イソオキサゾール誘導体を見出し、本発明を完成 するに至った。

すなわち本発明の要旨は、下記一般式(I)で表 わされるイソオキサゾール誘導体及びこれを有効 成分として含有する絵虫剤に存する。

(上記式中、Aは $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表わし、Eは水栗原子または $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表わし、Xは水素原子または $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を表わし、Yは水素原子または $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を表わけ。)

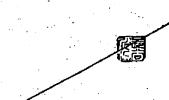
以下、本発明を詳細に説明する。

上記一般式(I)において、Aまたは요で設わされる Ci ~ C4のアルギル基としては、メチル基、エチル基、n-プロビル基、イソプロビル基、n-プチル基、t-プチル基等の直鎖もしくは分枝鎖アルギル基が挙げられ、XまたはYで表わされる Ci ~ C6のアルギル基としては、メチル基、エチル基、n-

プロビル基、インプロビル基、n-プチル基、t-ブ チル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の直鎖も しくは分枝鎖アルキル基が挙げられる。

本発明においては、救虫活性の点から、上記一般式(I)においてAが $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を表わし、Bが水業原子または $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を表わし、Xが水素原子または $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表わし、Yが水素原子または $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表わす化合物が針ましい。

一放式(I)で示される本勢明化合物を具体的に 例示すると表し1に示すものが挙げられるが、本務 明化合物はこれらのみに限定されるものではな



•	
CHNO ₂ Y	
CHI403	
A-N N	
- ** 7	J
E H & N	

A	E	X =	Υ	
CH ₃	H	Ħ	Ħ	
C ₂ H ₅	H	H	, H	
в - C ₃ H ₇	н	H	н	
i – C3H2	H.	H	H	
n - C4H9	н	н	Ħ	
°CH3	CH ₃	Ħ	н	
C ₂ H ₅	CH ₃	н	Ħ	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	
п – С4Н9	СН3	Ħ	H ,	
CH3	Ħ	CH ₃	R	
C ₂ H ₅	H	CH ₃	Ħ	
n-C3H7	н	СНЗ	н	
i – CsH7	н	CH ₃	H.	
n – C4H9	H •	CH ₃	H	

Α .	B	. х	Y		
CH ₃	CH3	CH.	H		
C ₂ H ₅	CEJ	CH ₃	H.		
C₂H5	C2H5	СН₃	. H		
n - C ₄ H ₉	CH ₈	·CH ₃	H .		
n - C4H9	n-C4H9	CH ₈	Ħ		
CE3	н	C ₂ H ₅	E		
C ₂ H ₅	н	C ₂ H ₅	B		
$b = C_3H_7$	H	C ₂ H ₅	H		
i = C3H7	н	C ₂ H ₅	H . 13		
n - C4Hg	н	C ₂ H ₅	E		
CH ₃	CH3	C ₂ H ₅	H		
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	н		
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Ħ		
n - C4H9	CHs	C ₂ H ₅	E		
CH ₃	Ħ	n-CaE7	Ħ		
C ₂ H ₅	н.	n-C3H7	H		
CH ₃	CH ₃	a - C ₃ H ₇	н		
CH-	'H	i - C3H7	н		

Δ,	В.,	x	Y
CH3	CH3	i – CaH7	H
СНз	H	n - C4H9	H
CH3	CH ₃	n - C ₄ Hg	н
CH3	Ħ	n-C6H13	Ħ
CH ₃	CH ₃	n-C6H13	н.
CH3	н	н	CH3
C2H5	H	H	СН₃
n - C3H7	Ħ	H	CH ₃
i-CaE7	н	н	CH ₅
$n - C_4H_9$	н	H .	CH3
CH3	СН3	н	CH ₂
C ₉ H ₅	CE3	H	СНЗ
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	н	CH ₃
n – C ₄ H ₉	CH ₃	н	CH ₃
n – C4H9	п – С₄Нд	н	СНэ
CH3	H	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	H	н	C ₂ H ₅
n - C3H7	H	H	C ₂ H ₅

12.0		<u> </u>	
A	E	X	Y,
i - C ₈ H ₇	Ħ	н	C ₂ H ₅
n – C4H9	H	H	C ₂ H ₅
CR3	CH3	K	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅
n – C4H9	CH3	Ħ	C2Ħ5
CH ₂	н	Ħ	n - C ₃ H ₇
C2H5	н	R	n - C3H7
ÇH3	CH3	Ħ	n – C3E7
CH ₃	H	K	i-C3H7
CH3	CH3	н	i - C3H7
CH ₃	H	E	i-C ₄ H ₉ ,
CH,	CH ₃	н.	1-C ₄ H ₉
CH ₃	H	ĸ	t-C4H9
СНа	CH3	H -	t-C4Hg
СН3	н	Ħ	a - C ₆ H ₁₃
CH3	CH ₃	Ħ	n - C6H ₁₃
СНа	н	CH ₃	СН9

A	В	X	Y
C ₂ H ₅	н	CH3	CH _{\$}
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH3
CH)	8.00	C ₂ H ₅	CH3
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH,
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH3

次に、本発明化合物の製造方法について説明する。

一般式(I)で示されるインオキサゾール誘導体は、例えば下記反応式に従って合成することができる。

(上記式中、A、E、X、Yは前記一般式(I)中で

定義した過りであり、Lはアルキルチオ基、アルキルスルフィニル蒸または塩素原子等の脱離基を変わす!

上記反応において好適に用いられる溶媒としては、塩化メテレン、クロロボルム、1,1,2,2-テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、エーテル、テトラヒドロフラン、シオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメテルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、メテノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類及び水が挙げられる。

反応は、通常、0~150°Cの温度範囲で行なわれる。 5。

上記一般式(II)で表わされるニトロエチレン誘導体は、特別昭57-7478号公報記載の方法に従って容易に合成することができる。

また上記一般式(III) で衰わされるイソオネサ ブール誘導体は下記一般式(N)で表わされるイソオ キサゾール誘導体から

((N)式中 X、Y は (III) 式の X、Y と同義、Hal はパロゲン原子を表わす。)

Delépine 反応 [例えば Synthesis, 161 (1976) に記 設] または Gabriel 合成 [例えば J. Chem. Soc., 2348 (1926) に記載] の方法で合成することができ る。一般式 (N) で表わされる化合物のうち、一部 は文献上公知の化合物であるが、それ以外の化合物については Zh. Obshch. Khim., 28, 2736 (1958)、Org. syn. Coll., vol. VI. P781 (1988) に記載 の方法あるいはそれに単じた方法で合成すること ができる。

[作用]

一般式(I)で示される化合物は丁記の韓國目、 麟型目、半辺目、 直辺目、 双辺目等の昆虫に署し い防除活性を有するが勿論これらのみに限定され るものではない。 ! 半翅自;セジロウンカ、トピイロウンカ、ヒメトピウンカ等のウンカ類、フマグロヨコバイ、オオヨコバイ等のヨコバイ類、

モモアカアブラムシ等のアプラムシ

2 . 蜂 翅 目 ; ハスモンヨトウ、ニカメイチュウ、 コブノメイガ等

3 鞘翅目、アズキゾウムシ等

4 双 翹 目 ; イエバエ、ネッタイシマカ、アカイ

一般式(I)で示される本発明の化合物を殺虫剤として使用する場合には単独で用いてもよいが、 通常は従来の農薬と同様に補助剤を用いて乳剤、 粉剤、水和剤、粒剤などの形態に製剤し、そのまま、あるいは希釈して使用する。 静助剤としては、 般虫剤の製剤に用いられる通常のものが用いられる。 例えばタルク、カオリン、 建藻土、 粘度、 アンブンなどの固形担体、 水、 シクロヘギサン、ペンゼン、キシレン、トルエン等の炭化水素

によって本発明を更に具体的に説明するが、本発 明はその要旨を越えない限り以下の例に順定され るものではない。

実施例 1

N-(5-メテルイリオキサゾール-4-イル)メテル-N-メチル-2-ニトロ-1,1-エテンジアミン4-アミノメチル-5-メチルイリオキサゾール0.20g、N-メチル-1-メチルチオ-2-ニトロエテンアミン0.26g、水2回1の混合物を50°Cにて6.5時間加熱撹拌した。次にアセトン50回1を加え無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を留去した。残査をシリカゲルカラムで精製することにより表-2記載の化合物(No.3)0.22gを得た。融点163-164°C(分解)

実施例 2

N-(8-メチルイソオキサゾール-4-イル)メチル-N、N-ジメチル-2-ニトロ-1,1-エテンジア

4-アミノメチル-3-メチルイソオキサゾール 1.12g、N,N-ジメチル-1-メチルチオ-2-ニト 類、クロロベンゼンのようなパロゲン化炭化水素 類、エーテル類、ジメヂルホルムアミド等のアミ ド類、ケトン額、アルコール類、アセトニトリル 等のニトリル類などの溶媒、その他公知の乳化 剤、分散剤などの界面活性剤があげられる。

また、所望によっては他の穀虫剤、粒ダニ剤、 殺菌剤、昆虫生育調整物質、植物生育調整物質な どと混用または併用することも可能である。

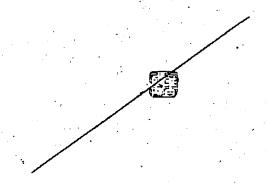
製剤された殺虫剤中の有効成分浸度は、特に限定されるものではないが、通常、粉剤では0.1~20 重量%好ましくは0.2~10 重量%、水和剤は1~90 重量%がましくは10~80 重量%、乳剤は1~90 重量%がましくは10~40 重量%、粒剤では0.5~30重量%好ましくは1~10 重量%の有効成分を含有する。

上記一般式(I)で示される化合物殺虫剤として使用する場合、通常活性成分が5~1000 ppm、好ましくは10~500 ppm の機度範囲で使用する。 (実施例)

次に本発明化合物の製造例、製剤例及び試験例

ロエテンアミン 1.61g、水5 mlの混合物を50℃にて3時間加熱撹拌した。次にアセトン60 mlを加え溶媒を留去した。残産をアセトニトリル100 mlに溶解させ、無水硫酸マグネンウムで乾燥、浮過後溶媒を留去し残産をシリカゲルカラムで積製することにより表−2記載の化合物(No.2)1.15gを得た。融点111-114℃。

阿様にて製造された本発明の代表的化合物を表 - 2に示す。



# A#4.17		楞 造			融点(m.p.)	
化含物No.	A	E	X	Y	ж.ж. (ш. р.)	
1	CH3	H	CHs	H	197 - 198℃(分烙)	
2	СНЗ	ÇH₃	СНз	H.	111-114°C	
3	CH3	H	Ħ	СНЗ	163-164°C(分解)	
4	CH3	CH3	Ħ	CH3	115-117°C(分解)	
5	СН3	Я	Ħ	C ₂ H ₅	125 - 127.5°C	
6	СНЭ	Я	СНз	СН3	211-214°C(分解)	
7	ĊH₃	CH ₃	CH ₃	CH3	125 - 128°C	

- 次に本発明化合物の製剤例を示す。尚、以下に 「部」、「%」とあるのは、それぞれ「重量部」。 「重量%」を意味する。

製剤例1:水和新

合しておいたエチレングリコール8部、ソルポール AC3082(東邦化学社、商標名)5部、キサンタンガ ム0.1部を水56.9部に良く混合分散させた。次にこ のスラリー状混合物を、ダイノミル(シンマルエン タープライセス社)で湿式紛砕して、有効成分30% を含有するフロアブル剤を得た。

試験例1 トピイロウンカの幼虫に対する効果

製剤例 1の処方に従って製剤された本発明化合物 を含有する水和剤を展着剤(ソルポール3005X. 東 乳化学社)200 ppmを含む水で希釈し、有効成分級 度が500 ppm になるように調整した。直径2.5 cm、 高さ18cmのガラス円筒にトピイロウンカの3令幼 虫5頭と稲菌を入れ、メッシュを貼ったキャップを かぶせ、上部から0.5mi/円筒となるように上記水 溶液を散布し、25 ± 1°Cの恒温室内に放微した。放 - 東5日後に各円筒内の生死点数を調査し、下配の式 にて死虫率を算出した。

尚、各試験には20頭のトピイロウンカ3年幼虫を

表 - 2の本発明の化合物20部、カープレックス #80(塩野義製薬社、商標名)20部、クニライト201 (クニミネ工業社、商標名)55部、高級アルコール 硫酸エステル系界面活性剤ソルポール8070(東邦化 学社、面標名)5部を配合し、均一に混合粉砕し て、有効成分20%を含有する水和剤を得た。

型刻例2:粉剂

表 - 2の本発明の化合物0.5部、クレー(日本タル ク社製)94.3部、ホワイトカーボン5部、およびイ ソプロピルアシッドホスフェート (PAP)0.2部を均 ーに混合粉砕して、0.5%粉剤を製造した。

製剤例 3:乳剤

表 - 2の本発明の化合物20部を、カワカゾール(川崎化成社、商品名)32.5部、およびジメチルホル ムアミド32.5部からなる混合溶媒に溶解させ、これ にポリオキシエチレン系界面活性剤ソルポール 3005X(東邦化学社、商標名)15部を加えて、有効 成分20%を含有する乳剤を得た。

製剤例4:プロアブル剤

表 - 2に記載の本発明化合物30部、あらかじめ混

供試した。結果を表 - 3に示す。なお、表 - 3の各化

合物No. は表 - 2中の化合物No. に対応する。

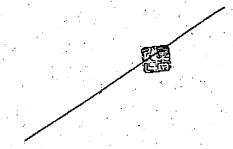
ax = 3		
化合物 No.	有効成分過度 (ppm)	死虫率 (%)
1	500	100
2	600	100
3	500	100
4	500	100
5	500	100
6	500	100
7	500	100
無処理		0

試験例2 ツマグロヨコバイの幼虫に対する効果

製剤例 1の処方に従って製剤された本発明化合物 を含有する水和剤を展着剤(ソルポール3005X、東 邦化学社)200 ppm を含む水で希釈し、有効成分濃

度が所定の過度になるように調製した。直径2.5 cm、高さ18 cm のガラス円筒にツマグロヨコバイの3 令幼虫5頭と磁菌を入れ、メッシュを貼ったキャップをかぶせ、上部から0.5 ml/円筒となるように上記水溶液を敵布し、25 ± 1°Cの恒温室内に放置した。放虫4日後に各円筒内の生死虫数を調査し、下記の式にて死虫率を算出した。

尚、各試験に供試した昆虫は20頭とする。結果 を表 -4に示す。なお、衰 -4の各化合物No. は表 -2中の化合物No. に対応する。



[発明の効果]

本発明の化合物は低薬量でも優れた殺虫活性を 有しており、その価値は高い。

> 出頭人 三 菱 化 成 株 式 会 社 代理人 弁理士 長谷川 一 (ほか1名)

表 -4

化合物 No.	有効成分濃度 (ppm)	死虫率 (先)
1	500 12.5	100 100
a maganti 2 m garia	500- 12.5	100
3	500 12.5	100 100
4	500 12.5	100 100
5	500 12.5	100 100
6	500	100
7	500	100
比較化合物 (A)*	500 12.5	100 20
無処理		9

CHNO2

* 比较化合物(A); CH₂N

H₂N N N

特朗平2-171号公報の実施例3(化合物3)